

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-029607

(43)Date of publication of application : 02.02.1999

---

(51)Int.Cl. C08F 2/44  
C08F220/06  
C08F220/12

---

(21)Application number : 09-185297

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 10.07.1997

(72)Inventor : GOTO YASUO  
NAKURA MASANORI

---

(54) CROSS-LINKED POLYMER AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a (meth) acrylic acid ester-based resin excellent in thermal resistance and mechanical characteristics with a low cost.

SOLUTION: This cross-linked polymer comprises a polymer from (meth) acrylic acid ester or a derivative unit thereof and (meth)acrylic acid unit, wherein the carboxyl groups of the (meth) acrylic acid units are at least partially cross-linked via metallic ions. This cross-linked polymer is produced by subjecting a mixture of (meth)acrylic acid ester or a derivative unit thereof and (meth)acrylic acid monomer unit to polymerization in the presence of a polymerization initiator and metallic alkoxide.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29607

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 2/44  
220/06  
220/12

識別記号

F I

C 0 8 F 2/44  
220/06  
220/12

B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-185297

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月10日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目 6 番41号

(72) 発明者 後藤 康夫

長野県上田市大字古里2005-12

(72) 発明者 奈倉 正宜

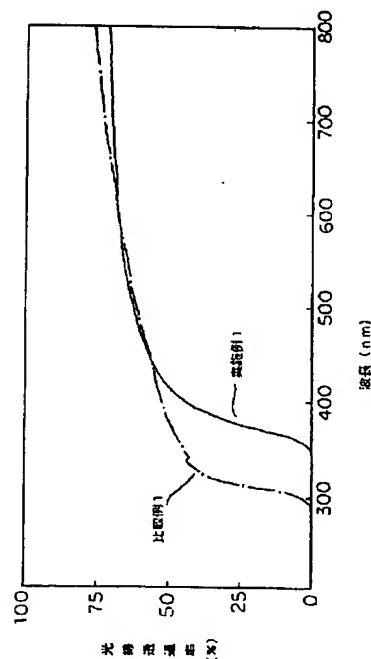
長野県上田市大字築地744-5

(54) 【発明の名称】 架橋重合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性や機械的特性が優れた(メタ)アクリル酸エステル系樹脂を低コストで提供する。

【解決手段】 (メタ)アクリル酸エステルもしくはその誘導体単位と(メタ)アクリル酸単位とからなる重合体の(メタ)アクリル酸単位のカルボキシル基の少なくとも一部が金属イオンを介して架橋されてなる架橋重合体。(メタ)アクリル酸エステルもしくはその誘導体と(メタ)アクリル酸との単量体混合物を重合開始剤と金属アルコキシドの存在下重合させる架橋重合体の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ) アクリル酸エステルもしくはその誘導体単位と (メタ) アクリル酸単位とからなる重合体の (メタ) アクリル酸単位のカルボキシル基の少なくとも一部が金属イオンを介して架橋されてなる架橋重合体。

【請求項2】 金属イオンがチタンイオンまたはアルミニウムイオンである請求項1に記載の架橋重合体。

【請求項3】 (メタ) アクリル酸エステルもしくはその誘導体と (メタ) アクリル酸との単量体混合物を重合開始剤と金属アルコキシドの存在下重合させる架橋重合体の製造方法。

【請求項4】 金属アルコキシドがチタン (IV) イソプロポキシドもしくはアルミニウム (III) イソプロポキシドである請求項3に記載の架橋重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は金属イオンを架橋点とした高分子材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 メタアクリル酸メチル系樹脂は透明性、耐候性が優れているものの、ガラス転移温度が低く耐熱性が不十分であって、また機械的特性も不十分である。メタアクリル酸メチル系樹脂の耐熱性や機械的特性の向上を図る技術として金属錯体を利用する技術が知られており、パラジウム等の貴金属微粒子を使用したポリメチルメタクリレート-貴金属クラスター複合体がある (特公平8-16177号公報及び繊維学会誌Vol1, 50, No2, pp71, 1994)。しかしながら貴金属クラスターは高価であり、より安価な手法の開発が望まれている。またこの複合体は架橋構造を有していないので耐熱性の向上はわずかである。

【0003】 一方エチレン系共重合体においては、金属イオンによるイオン化架橋反応を利用したものとしてエチレンと不飽和カルボン酸との共重合体のアイオノマー樹脂が知られている。この樹脂は例えば、エチレンと不飽和カルボン酸との共重合体に特定の金属イオンを反応させて共重合体のカルボキシル基の水素を金属イオンに置換するイオン化架橋反応によって製造される (特開昭63-270709号公報)。しかし (メタ) アクリル酸エステル系樹脂についてこの技術を適用した例は知られていない。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は、(メタ) アクリル酸エステルもしくはその誘導体単位と (メタ) アクリル酸単位とからなる重合体の (メタ) アクリル酸単位のカルボキシル基の少なくとも一部が金属イオンを介して架橋されてなる架橋重合体にある。

【0005】 また本発明の要旨は、(メタ) アクリル酸エステルもしくはその誘導体と (メタ) アクリル酸との

単量体混合物を重合開始剤と金属アルコキシドの存在下重合させる架橋重合体の製造方法にある。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明において用いられる (メタ) アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル等の単量体が挙げられる。

【0007】 また (メタ) アクリル酸エステルの誘導体としては側鎖の水素原子がフッ素原子で置換された (メタ) アクリル酸エステルが例示される。具体的にはアクリル酸2、2、2-トリフルオロエチル、アクリル酸2、2、3、3、3-ペンタフルオロプロピル、アクリル酸2、2、3、3、4、4、4-ヘプタフルオロブチル、及びアクリル酸2、2、3、3、4、4、5、5、6、6、6-ウンデシルフルオロペンチル等の単量体が挙げられる。

【0008】 本発明の重合体においては、(メタ) アクリル酸単位のカルボキシル基の少なくとも一部、即ち、全部または一部分が金属イオンを介して架橋されている。架橋に関与する金属イオンとしては Ti、Al、Cu、Zn、Ni、Ca、Ba、Na、K、Mg等のイオンが挙げられる。

【0009】 この重合体において (メタ) アクリル酸エステルもしくはその誘導体単位 / (メタ) アクリル酸単位のモル比は、99/1 ~ 60/40 程度であることが好ましい。

【0010】 本発明の重合体の製造方法において、重合反応は重合開始剤と金属アルコキシドの存在下に行われる。この方法によれば重合後では架橋点として導入することが難しい原子価数の大きい金属アルコキシドを、重合段階において架橋点として導入することができる。

【0011】 金属アルコキシドとしては単量体に可溶なものが用いられる。常温で液状のものや、金属の原子価数が大きいものが好ましい。具体的にはチタン (IV) イソプロポキシドもしくはアルミニウム (III) イソプロポキシド、ホウ素 (III) トリメトキシド、ジルコニウム (IV) イソプロポキシド、亜鉛 (II) イソプロポキシド等が挙げられる。これらのなかではチタン (IV) イソプロポキシドもしくはアルミニウム (III) イソプロポキシドが特に好ましい。

【0012】 重合方法としては塊状重合、溶液重合等の公知の方法を用いることができる。シート状物を得る場合は、2枚のガラスセル間に重合用原料を注入してバッチ重合させる方法が採用できる。また2枚の金属ベルト間で連続的に重合させる方法も採用できる。

【0013】 重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル等の過酸化物やアゾビスイソブチロニトリル等の公知のラジカル重合開始剤が用いられる。

【0014】重合条件は単量体の種類とモル比に依存するが、60～100℃程度で1～24時間程度とされる。また温度は2段階とすることもでき、例えば70℃で2時間、次いで95℃で3時間等とすることもできる。尚、温度が低すぎると白濁するのでその条件を避けることが好ましい。

【0015】本発明の製法で得られる重合体は、耐熱性、耐油性及び耐候性に優れているので光学フィルタ等のアクリル樹脂が従来から利用されている分野や、耐熱ゴムの利用分野等で使用することができる。

【0016】

【実施例】以下実施例により本発明を説明する。

【0017】（実施例1）メタクリル酸メチル（MMA）9g／メタクリル酸（MAA）0.861g（モル比9／1）を混合し、これにMAAと同当量のチタン（IV）イソプロポキシド0.711g及び過酸化ベンゾイル0.1gを加えた。この溶液を2枚のガラス板の間に注入し70℃で2時間次いで95℃で24時間加熱し重合させた。

【0018】重合生成物から試料片を切り出し、動的粘弾性、即ち貯蔵弾性率E'及び損失弾性率E''を評価したところ、見かけのガラス転移温度（Tg）は155℃であり、180～350℃の温度範囲でゴム状態を示し、動的粘弾性の評価は350℃まで可能であった。この評価終了後の試料中には気泡が全く見られなかった。

【0019】また試料片を用いて、分光光度計にて波長200～800nmの光について吸収特性を測定したところ、可視光域での光線透過率は比較例1の非架橋重合体と同程度であるが、紫外線の吸収特性が優れており360nm以下の光線透過率は0％であった（図1）。

【0020】（比較例1）チタン（IV）イソプロポキシドを添加しないことを除いて実施例1と同様にして重合生成物を得て評価した。動的粘弾性の評価可能な上限温度は220℃であり、Tgは135℃であった。また、この評価終了後の試料中には解重合に起因すると思われる気泡が多量に見られた。光線透過率は図1の結果を示\*

温度（℃）	20	150	180	200
破断強度（MPa）	13.9	3.5	1.9	1.2

【0027】

【発明の効果】本発明の架橋重合体は耐熱性と機械的特性に優れている。また本発明の製法によれば耐熱性や機械的特性が優れた（メタ）アクリル酸エステル系樹脂を低コストで得ることができる。

\*した。

【0021】（実施例2）アクリル酸エチル（EA）9g／アクリル酸（AA）6.47g（モル比9／1）を混合し、これにAAと同当量のチタン（IV）イソプロポキシド0.711g及び過酸化ベンゾイル0.05gを加えた。

【0022】この溶液を用いて実施例1と同様にして重合生成物を得て、動的粘弾性を評価した。動的粘弾性の評価は350℃まで可能であり、貯蔵弾性率E'の値から室温～約300℃の温度範囲でゴム状態を示すことを確認した（図2）。示差走査熱量計により測定したところTgは-28℃であった。破断強度の温度依存性を表1に示した。

【0023】また以下の高温に所定時間曝露した試料について常温で引張試験を実施した。240℃で1時間保持した場合は破断強度は全く変化しなかったが、240℃で15時間保持した場合は褐色に変色し破断強度は1／2に低下した。この変色はアクリル酸エチル間での架橋の進行が原因と推定される。

【0024】（実施例3）メタクリル酸メチル（MMA）9g／メタクリル酸（MAA）0.861g（モル比9／1）を混合し、これにMAAと同当量のアルミニウム（III）イソプロポキシド0.681gを加えて超音波を作用させて溶解させ、次いで過酸化ベンゾイル0.1gを加えた。この溶液を2枚のガラス板の間に注入し45℃で2時間次いで95℃で2時間加熱し重合させた。

【0025】重合生成物から試料片を切り出し、動的粘弾性を評価したところ、見かけのガラス転移温度（Tg）は110℃であり、150～350℃の温度範囲でゴム状態を示し、動的粘弾性の評価は350℃まで可能であった。この評価終了後の試料中には気泡が全く見られなかった。

【0026】

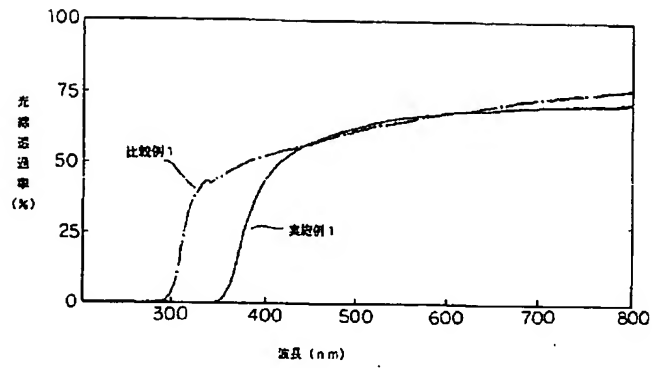
【表1】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1及び比較例1で得られた重合体の光線透過率の波長依存性を示す図である。

【図2】実施例2で得られた重合体の動的粘弾性の温度依存性を示す図である。

【図1】



【図2】

